

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-134959

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

C03C 27/06

(21)Application number : 08-285738

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 29.10.1996

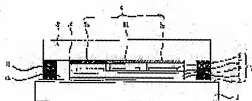
(72)Inventor : NOMA MIKIHIRO
INOUE SATOSHI

(54) THIN FILM ELECTROLUMINESCENT PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film electroluminescent panel having excellent moisture withstanding property, moisture resistance, reliability and stability by pinching a thin film EL element between a board and a seal glass, and sealing the periphery thereof with adhesive agent, and filling inside thereof with the fluorine compound insulating oil.

SOLUTION: A thin film EL element 7 is formed on a glass board 1. This EL element 7 is formed by laminating a first electrode layer 2 such as Mo, a first insulating layer 3 with the layered structure of Si₃N₄/SiO₂, a white color light emitting layer 4 composed of SrS:Ce and ZnS:Mn or the like, a second insulating layer 5 formed by laminating SiO₂/Si₃N₄, and a transparent second electrode layer 6 such as ITO in order. A seal glass 8 provided with a color filter 9 having a predetermined pattern is placed on the EL element 7 through a spacer 10, and a peripheral edge thereof is adhered for sealing with the seal resin 11. Thereafter, a clearance between the board 1 and the seal glass 8 is filled with the insulating liquid such as the fluorine compound insulating oil 12, desirably, mainly composed of perfluorotrialkylamine, which is expressed with a chemical formula (C_nF_{2n+1})₃N(0=1, 2, 3...).



特開平10-134959

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

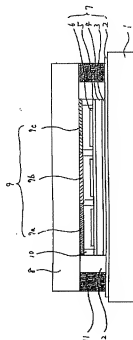
(51) Int.Cl. ⁴ H 0 5 B 33/04 C 0 3 C 27/06	識別記号 1 0 1	F I H 0 5 B 33/04 C 0 3 C 27/06	1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願平8-285738	(71) 出願人	000003049 シャープ株式会社
(22) 出願日	平成8年(1996)10月29日		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
		(72) 発明者	野間 幹弘
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
		(72) 発明者	井上 智
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
		(74) 代理人	弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 薄膜ELパネル

(57) 【要約】

【課題】 薄膜ELパネルの耐湿性を向上させるために薄膜EL素子表面を固体の弗素系樹脂で覆うという方法では弗素系樹脂を厚く塗布すると、通電発光時に画素破壊が非常に起こりやすくなり、薄くすると防湿効果そのものが低下するという問題があった。

【解決手段】 本発明によると弗素化合物絶縁油パーフロオトリアルキルアミンで薄膜ELパネル内全体を満たすことにより、あるいはシール部分を外側と内側の二重の封止構造とし、その間のみを弗素化合物絶縁油パーフロオトリアルキルアミンで満たすことによって薄膜EL素子の吸湿剥離を防止することができ、十分な耐湿性・防湿性と十分な薄膜EL素子の信頼性・安定性を兼ね備えた薄膜ELパネルを得ることが出来る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に形成された第一電極と、それに向向する第二電極と、それらの間に設けられた発光層からなる薄膜E.L素子を備える薄膜E.Lパネル基板に向向して、前記薄膜E.L素子形成面を覆うようにシールガラスを配置し、その周辺部を接着封止した薄膜E.Lパネルにおいて、前記薄膜E.Lパネル基板とシールガラスの間隙を満たす絶縁性液体に弗素化合物絶縁油を用いたことを特徴とする薄膜E.Lパネル。

【請求項2】 前記シールガラスの周辺部を内側と外側の二重に接着し、その間の間隙のみを弗素化合物絶縁油で満たしたことを特徴とする請求項1記載の薄膜E.Lパネル。

【請求項3】 前記弗素化合物絶縁油は、化学式 $(C_n F_{2n+1})_3N$ 、 $(n=1, 2, 3 \cdots)$ で表されるパーフロノトリアルキルアミンを主成分に用いたことを特徴とする請求項1あるいは2記載の薄膜E.Lパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面薄型ディスプレイとして用いられている薄膜E.Lパネルの構造に関し、特に、信頼性の向上を図るものである。

【0002】

【従来の技術】情報化産業時代の到来に伴いフラットディスプレイの需要が高まり、その中で薄膜E.Lパネルは自発光型であること、視認性が高いこと、長寿命であること、その他から特にF.A用ディスプレイに適用されている。薄膜E.Lパネルは図6に示すように、第一電極2をITO等の透明電極で形成し、第二電極6をA1等の金属電極で形成し、薄膜E.L素子からの発光をガラス基板1側から取り出す構造である。図6において、薄膜E.L素子7は、ガラス基板1上に第一電極2、第一絶縁層3、発光層4、第二絶縁層5、第二電極6を順次積層して構成される。そして、薄膜E.Lパネルは薄膜E.Lパネル基板の薄膜E.L素子形成面を覆うようにシールガラス8を配置し、その周辺部をシール樹脂で接着封止し、薄膜E.Lパネル基板とシールガラス間に絶縁性液体を充填して完成される。また、図7のように、第二電極6をITO等の透明電極とし第一電極を金属電極にして、カラーフィルター9をシールガラス1に形成し、シールガラス8側から薄膜E.L素子の発光を取り出す反転構造のカラー薄膜E.Lパネルがある。

【0003】従来の薄膜E.Lパネルのシール方式は、特開昭56-92581号公報に見られるように、図6において、ガラス基板1とシールガラス8の間隙にシリカゲルを混合したシリコンオイル19を注入する方法が公知である。薄膜E.L素子7は水分に強く吸湿すると薄膜が割れしてしまうという性質をもっているため、たとえシールガラス8を用いて封止してあっても長期間薄膜E.Lパネルを使用していると、わずかずつではあるが、ガラス基板1とシールガラス8の張り合わせ部分のエポキシ樹脂からなるシール樹脂11部分から、空気中の水分が浸透して薄膜E.Lパネル内に入り、薄膜E.L素子が乾燥することがある。これを防止するため、パネル内に乾燥剤であるシリカゲルを混合したシリコンオイル19を封入し、それらでパネル内の水分を吸湿し、薄膜E.L素子7に吸湿されないような構造としている。図6の薄膜E.Lパネルではガラス基板1側からのみ光を取り出すことを前提としているので、表示面の後側にある絶縁層液体部分に多量のシリカゲルを混合したシリコンオイル19を十分な量だけ封入することができ、そのため十分なパネル寿命を達成することができ、またこの構造では封入する絶縁性液体は透明である必要はなく、実際にはシリコンオイルが透明であっても、シリカゲルが白色のため見かた、白濁したものを封入することができる。

【0004】しかし、図7に示した反転構造カラー薄膜E.Lパネルではカラーフィルター9を形成したシールガラス8側から表示光を取り出すため、シールガラス8と発光画素の間を広くとると、見る角度によって色ズレを起こしてしまうので、構造上ガラス基板1とシールガラス8の間隙を広く出す、ガラス基板1とシールガラス8の間隙は20～40μm程度以下の小さな空間しか確保出来ない、このためパネル内には十分な量のシリコンオイルが充填できず、その量は図6の構造の薄膜E.Lパネルの数十分1である。さらに反転構造カラー薄膜E.Lパネルでは絶縁性液体層を通して薄膜E.L素子からの発光を見る構造となるため、白濁したシリカゲル混合シリコンオイルを使用することも出来ず、乾燥剤も入れることができない。これらの制限により少量のシリコンオイルのみをパネル内に封入したもので、吸湿限界値が小さくすぐに吸湿飽和してしまうという問題、十分なパネル寿命を達成出来ないという問題が生じていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記問題を解決する手段が特開平2-60088号公報で提案されている。この構造を図8に示すように、ガラス基板1に形成された薄膜E.L素子7の表面を弗素系樹脂21で覆い、カッガラス基板1とシールガラス8の接着部のシール樹脂11の外周を弗素系樹脂20で覆うものである。しかしながら、図8に示す構造の薄膜E.Lパネルは、薄膜E.L素子7の表面に弗素系樹脂21を厚く塗布すると、通電発光時に画素破壊が非常に起こりやすくなり十分な信頼性が確保されず、また一度破壊した部分の弗素系樹脂21は無くなって薄膜E.L素子7がむき出しになってしまうため、その部分から吸湿飽和が進行するという問題がある。また塗布する弗素系樹脂21の厚みを得くすると、ある程度破壊点の個数を減らし破壊点の大きさを小さくは出来るが、弗素系樹脂21が薄いため防湿効果そのものが低下してしまうという問題があった。よって十分な耐湿性・防湿性と十分なE.L素子の信頼性・安定性を兼

ね備えたシール方式が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の薄膜E1パネルは、基板上に形成された第一電極と、それらに対向する第二電極と、それらの間に設けられた発光層からなる薄膜E1素子を備える薄膜E1パネル基板に対向して、前記薄膜E1素子形成面を覆うようにシールガラスを配置し、その周辺部を接着封止した薄膜E1パネルであって、前記薄膜E1パネル基板とシールガラスの間隙を満たす絶縁性液体に非素化合物絶縁油を用いたことを特徴とする。

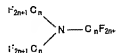
【0007】また本発明の請求項2記載の薄膜E1パネルは、前記請求項1記載の薄膜E1パネルにおいて、前記シールガラスの周辺部を内側と外側の二重に接着し、その間の隙隙のみを非素化合物絶縁油で満たしたことを特徴とする。

【0008】本発明の請求項3記載の薄膜E1パネルは、前記請求項1あるいは2記載の薄膜E1パネルにおいて、前記非素化合物絶縁油は、化学式 $(C_nF_{2n+1})_3N$ 、 $(n=1, 2, 3, \dots)$ で表されるパーフロオトリアルキルアミンを主成分に用いたことを特徴とする。

【0009】本発明によると、薄膜E1パネルのガラス基板とシールガラスとの間隙を満たす絶縁性液体に非素化合物絶縁油、すなわちパーフロオトリアルキルアミンを絶縁油の主成分に用いることによって前述の問題を解決できる。前記従来の技術において説明したように、吸湿性のあるシリカゲルを混合したシリコンオイルが使用できないので、シリコンオイルの代わりに水を全く通

さない材質でE1素子全体を覆うことで問題を解決するというのが本発明の技術的思想である。この場合に、その材質が固体でかつ厚くE1素子を覆うと、前述の様に通電発光時に画素破壊を起してしまうため、液体でかつ絶縁性があり水を溶かさない材質として、本発明は非素化合物絶縁油を使用するものである。特に、化学式 $(C_nF_{2n+1})_3N$ 、 $(n=1, 2, 3, \dots)$ で表されるパーフロオトリアルキルアミンは飽和水分量が10ppm以下と極めて低く、水分をほとんど吸湿せず絶縁性も高い。パーフロオトリアルキルアミンの分子構造は【0010】

【化1】



【0011】で表われ、 n の値により沸点および流動点が異なる。化学式 $(C_4F_9)_3N$ および $(C_5F_{11})_3N$ の物性を以下の表に示すが、パーフロオトリアルキルアミン系材料の選定で特に問題となるのは沸点と流動点であり、パネルの通電発光時はパネル内部の画素近傍の温度は100℃近くなり、安全性を考えれば沸点はその温度より十分高いことが望まれる。一方、本発明の意図より非素化合物絶縁油は常温で液体であることが必要であり、この2点を考慮して化学式 $(C_4F_9)_3N$ あるいは $(C_5F_{11})_3N$ で表されるパーフロオトリアルキルアミンを薄膜E1パネル用の絶縁油として使用した。

【0012】

【表1】

化学式	沸点(℃)	流動点(℃)	絶縁耐力(kV/mm)	水分分解度(ppm)
$(C_4F_9)_3N$	17.4	-6.0	1.7	7
$(C_5F_{11})_3N$	21.5	-2.5	1.6	8

【0013】薄膜E1パネルの水分の移動機構を考察すると、図4に示すように、パネル外部には水蒸気を多く含んだ大気があり、その大気からは水分が無尽蔵に供給されるとする。また薄膜E1素子7はシール樹脂11部分以外は約1mmのガラス基板とシールガラスで覆われているので水分の出入りが全くなく、水分は水分透過性のあるエポキシ樹脂からなるシール樹脂11部分のみから侵入するとする。またそのシール樹脂11は側面Aを大気と、側面Bをパネル内の絶縁性液体Cと接した状態にある。このシール樹脂11は大気中の水分を吸湿し側面Aから浸透した水分は水分の濃度勾配により側面Bへと達する。その時絶縁性液体Cがシリコンオイルのように飽和水分量が非常に大きくエポキシ樹脂より吸湿性が良いものであると、側面Bからシリコンオイルへ水分供給が起こり、シール樹脂11内の側面B付近での水分濃度は側面A付近に比べて下ってしまう。そのためたえず水分濃度の側面Aから側面Bの勾配ができ、大気から水

分が側面Aおよび側面Bを通して絶縁性液体Cへと恒常的に供給されパネル内の水分量は限りなく増加することになる。しかし、絶縁性液体Cに飽和水分量が極めて低く水分をほとんど吸湿しないパーフロオトリアルキルアミンのような非素化合物絶縁油を用いると、シール樹脂11内を側面Aから側面Bへと移動してきた水分は側面Bから絶縁性液体Cへと移動せず、シール樹脂11内へ蓄積されていき、やがて水分濃度がエポキシ樹脂の飽和水分量に達すると、大気からの吸湿は止まってしまう。

【0014】よってこの非素化合物絶縁油、特にパーフロオトリアルキルアミンで薄膜E1パネル内を満たし、薄膜E1素子7全体を覆うことによって薄膜E1素子7の吸湿剥離を防止することができ、十分な耐湿性、防湿性と十分な薄膜E1素子の信頼性、安定性を兼ね備えたシール方式が可能となる。またシール樹脂11部分からの水分の侵入さえ防止すればパネル内部の水分量は

増加しないことから、シール樹脂11部分を外側と内側の二重の封止構造とし、その間のみを弗素化合物絶縁油12で満たす構造としても良く、これによりパネル内全部を弗素化合物絶縁油で満たすのと同様の効果を上げることができ、高価な弗素化合物絶縁油を少量だけ使用することで低価格化が達成出来る。

【0015】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 本発明の第1の実施例の薄膜ELパネルの構成を図1の断面図、図2の平面図を参照して説明する。薄膜ELパネルを構成する薄膜EL素子7は、ガラス基板1の上にモリブデン(Mo)よりなり、厚さ200nmの第一電極層3、SrS:CeとZnS:Mnよりなり、厚さ1000nmの白色発光層4、SiO₂/Si₃N₄を積層した厚さ200nmの第二絶縁層5、ITO等の厚さ200nmの透明な第二電極6の5層積層構造よりなる。その後、ウエットエッチングによりストライプ状に形成した電極パターン、その上部にSi₃N₄/SiO₂の積層構造よりなり、厚さ200nmの第一絶縁層3、SrS:CeとZnS:Mnよりなり、厚さ1000nmの白色発光層4、SiO₂/Si₃N₄を積層した厚さ200nmの第二絶縁層5、ITO等の厚さ200nmの透明な第二電極6の5層積層構造よりなる。その後、ウエットエッチングにより第二電極6にストライプ状電極パターンを第一電極2のストライプ状電極パターンと直交するように形成した構造よりなる。

【0016】第一及び第二絶縁層3及び5にはTa₂O₅やAl₂O₃などが、第一電極2にはモリブデン(Mo)以外にタンタル(Ta)、タングステン(W)などの金属電極が、第二電極6にはITO以外にアルミニウム(Al)を添加したZnO、ガリウム(Ga)を添加したZnOなどの透明電極を用いることも可能であり、スパッタ法や電子ビーム蒸着法などの薄膜形成法により形成される。

【0017】SrS:Ce/ZnS:Mnを積層した白色発光層4はSrS:Ceを0.1at%添加し、加圧形成したのちArガス中で、1100℃で1時間焼結させたSrS:Ceペレットと、ZnS:Mnを0.35at%添加し、加圧形成したのちArガス中で900℃で1時間焼結させたZnO:Gaペレットを用いて電子ビーム蒸着法によりそれぞれ基板温度500℃、200℃で膜厚700nm、300nmの計1000nmの厚さに積層成膜される。

【0018】第一及び第二電極層2及び6間に200V程度の両極性/バース電圧を印加すると、SrS:Ce発光層から青色光が、ZnS:Mn発光層から黄色光が生じ、結果として白色光として発光し、ガラス基板1と反対側へ射出する、いわゆる反転構造型の薄膜ELパネルとなっている。

【0019】上記構造の薄膜EL素子7に対して、シールガラス8にはストライプ状の電極パターンが形成するそれぞれの画素に対応するように、パターンニングされた赤フィルター9a・青フィルター9b・緑フィルター9

cからなるカラーフィルター9が回転塗布あるいは印刷法により形成され、前述の白色発光を赤・青・緑にそれぞれ分光する役目を担う。そしてそのシールガラス8は薄膜EL素子7を形成したガラス基板1に薄膜EL素子7の形成面を覆うようにスペーサー10を介して均一間隙30μmで一部注入口13部分を除きシールガラス8の周囲に土手状に形成されたシール樹脂11によって貼り合わせられる。

【0020】このようにして作製された薄膜ELパネルに、注入口13より弗素化合物絶縁油12の注入を行なう。ここで弗素化合物絶縁油12にはパーフルオロトリアルキルアミン(C₆F₁₁)₃Nを用いた。この弗素化合物絶縁油12をオイル注入口13より注入した後、オイル注入口13に紫外線感光樹脂を注入し紫外線を照射し封止する。

【0021】弗素化合物絶縁油12の注入は、まず真空容器に薄膜ELパネルと絶縁油を満たした容器を入れ、真空容器を真空に引き、ガラス基板1とシールガラス8の間隙の空気を抜き、その状態でオイル注入口13を弗素化合物絶縁油に浸ける。次に、真空容器内を大気圧に戻すと弗素化合物絶縁油の液面に大気圧がかかり、ガラス基板1とシールガラス8の間隙の真空状態になっているところに弗素化合物絶縁油12が注入される、いわゆる真空注入法で行われる。

【0022】このようにして作製された薄膜ELパネルを温度85℃・湿度85%の恒温恒湿中で500Hz両極性パルス駆動による加速エージングテストにおいて耐湿性の検討を行った。本発明の実施例1の構造のパネルにて絶縁油として十分に加熱脱水したシリコンオイル(ただしシリカゲルを含まず)を封入した場合、パネル寿命が500時間であったが、これに対して、封入する絶縁油として本発明による弗素化合物絶縁油パーフルオロトリアルキルアミン(C₆F₁₁)₃Nを用いた場合、パネル寿命3000時間を達成できた。約6倍の長寿命化が図れたことになる。

【0023】(実施例2) 実施例1で示したのと同様にガラス基板1に薄膜EL素子7を形成し、またシールガラス8にカラーフィルター9を形成する。この第2の実施例ではシールガラス8には2箇所にオイル注入口15、17が設けられている。そして図3の断面図、図4の平面図に示すように、そのシールガラス8は薄膜EL素子7を形成したガラス基板1に薄膜EL素子7の形成面を覆うようにスペーサー10を介して均一間隙30μmで、シールガラス8の周囲に二重の土手状に形成されたシール樹脂11a、11bによって貼り合わせられる。この外側のシール樹脂11aと内側のシール樹脂11bの間には口字状の独立した第1の空間が有りオイル注入口17を介して外部とつながっており、また内側のシール樹脂11bに囲まれた第2の空間はオイル注入口15を介して外部とつながっている構造となっている。

る。

【0024】オイル封入の工程は、まず外側のシール樹脂11aと内側のシール樹脂11bの間の第1の空間に実施例1と同様の方法でオイル注入口17から非素化合物絶縁油12を注入し、非素化合物絶縁油12の注入後、オイル封止板18を接着し封止する。ここで非素化合物絶縁油12にはパーフロオトリアルキルアミン($(C_4F_9)_3N$)を用いた。この時注入口15は非素化合物絶縁油に浸けず注入口15から内側のシール樹脂11bの内部の第2の空間に非素化合物絶縁油が入らないようにする必要がある。上記のようにして非素化合物絶縁油12を第1の空間に注入し、オイル封止板18を接着した後、再度上記の同様の工程を繰り返してオイル注入口15から十分加熱脱気したシリコンオイル14を注入し、シリコンオイル14の注入後、オイル封止板16を接着し封止する。これにより外側のシール樹脂11aと内側のシール樹脂11bの間の第1の空間には非素化合物絶縁油12が、内側のシール樹脂11bに囲まれた第2の空間にはシリコンオイル14が注入された状態となる。よってシリコンオイル14はシール樹脂11aと水分を透過しない非素化合物絶縁油12とシール樹脂11bの三重の壁により外気と隔てられることとなり、シリコンオイル14に水分が浸透し吸湿されることはない。なおシリコンオイル14はアルゴン(Ar)やキセノン(Xe)のような不活性ガスに置き換えても良い。

【0025】このようにして作製された薄膜E.L.パネルを温度85℃、湿度85%の恒温層内で500Hz両極性バース駆動による加速エージングテストにおいて耐湿性の検討を行った。本発明の実施例2の構造の薄膜E.L.パネルに第1の空間及び第2の空間に十分加熱脱気したシリコンオイル(ただしシリカゲルを含まず)を封入した場合のパネル寿命が700時間であったのに対して、第1の空間である外側に絶縁油として、本発明の非素化合物絶縁油12のパーフロオトリアルキルアミン($(C_4F_9)_3N$)を封入し、第2の空間である内側に絶縁油としてシリコンオイル14を用いた場合、パネル寿命3500時間を達成できた。約5倍の長寿命化が図れたことになる。

【0026】

【発明の効果】本発明は非素化合物絶縁油パーフロオトリアルキルアミンで薄膜E.L.パネル全体を満たしたので、あるいはシール部分を外側と内側の二重の封止構

造とし、その間のみを非素化合物絶縁油パーフロオトリアルキルアミンで満たしたので、薄膜E.L.素子の吸湿剥離を防止することができ、十分な防湿性、耐湿性とパネルの信頼性を兼ね備えた薄膜E.L.パネルを得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のE.L.パネルの断面図を表す図である。

【図2】本発明の実施例1のE.L.パネルの平面図を表す図である。

【図3】本発明の実施例2のE.L.パネルの断面図を表す図である。

【図4】本発明の実施例2のE.L.パネルの平面図を表す図である。

【図5】薄膜E.L.パネルの水分の移動機構を説明する図である。

【図6】従来のE.L.パネルの断面図を表す図である。

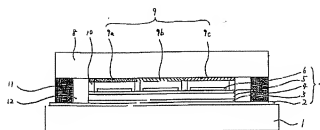
【図7】従来のE.L.パネルの断面図を表す図である。

【図8】従来のE.L.パネルの断面図を表す図である。

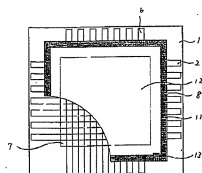
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 第一電極
- 3 第一絶縁層
- 4 発光層
- 5 第二絶縁層
- 6 第二電極
- 7 薄膜E.L.素子
- 8 シールガラス
- 9 カラーフィルター
- 10 スペースャー
- 11 シール樹脂
- 12 非素化合物絶縁油
- 13 オイル注入口および注入口封止樹脂
- 14 シリコンオイル
- 15 オイル注入口
- 16 注入口封止板
- 17 オイル注入口
- 18 注入口封止板
- 19 シリコンオイル
- 20 非素系樹脂
- 21 非素系樹脂

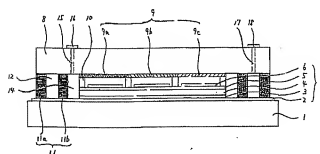
【図1】



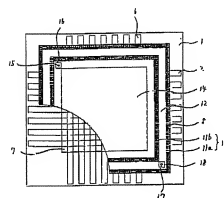
【図2】



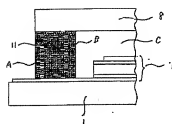
【図3】



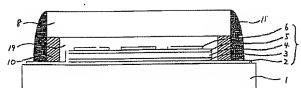
【図4】



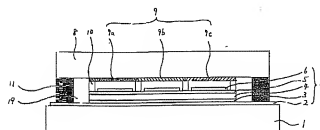
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

